

10/526016

PCT/JP02/13091

日 本 国 特 許 庁

JAPAN PATENT OFFICE

13.12.02

REC'D 17 FEB 2003

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて PCT  
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed  
with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2002年11月 6日

出 願 番 号

Application Number:

特願2002-323086

[ST.10/C]:

[JP2002-323086]

出 願 人

Applicant(s):

株式会社トクヤマ

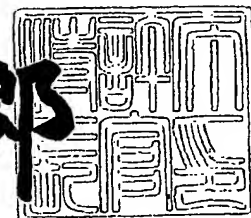
**PRIORITY  
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 1月28日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

太田信一郎



BEST AVAILABLE COPY

出証番号 出証特2002-3108063

【書類名】 特許願

【整理番号】 TKP0211062

【あて先】 特許庁長官 殿

【発明者】

    【住所又は居所】 山口県徳山市御影町1番1号 株式会社トクヤマ内

    【氏名】 椎木 啓文

【発明者】

    【住所又は居所】 山口県徳山市御影町1番1号 株式会社トクヤマ内

    【氏名】 深田 典行

【発明者】

    【住所又は居所】 山口県徳山市御影町1番1号 株式会社トクヤマ内

    【氏名】 田中 健次

【発明者】

    【住所又は居所】 山口県徳山市御影町1番1号 株式会社トクヤマ内

    【氏名】 山口 真男

【特許出願人】

    【識別番号】 000003182

    【氏名又は名称】 株式会社トクヤマ

    【代表者】 中原 茂明

    【連絡先】 東京都渋谷区渋谷3丁目3番1号 株式会社トクヤマ  
知的財産部 電話03-3499-8946

【先の出願に基づく優先権主張】

    【出願番号】 特願2002-249970

    【出願日】 平成14年 8月29日

【手数料の表示】

    【予納台帳番号】 003584

    【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

    【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1  
【プルーフの要否】 要

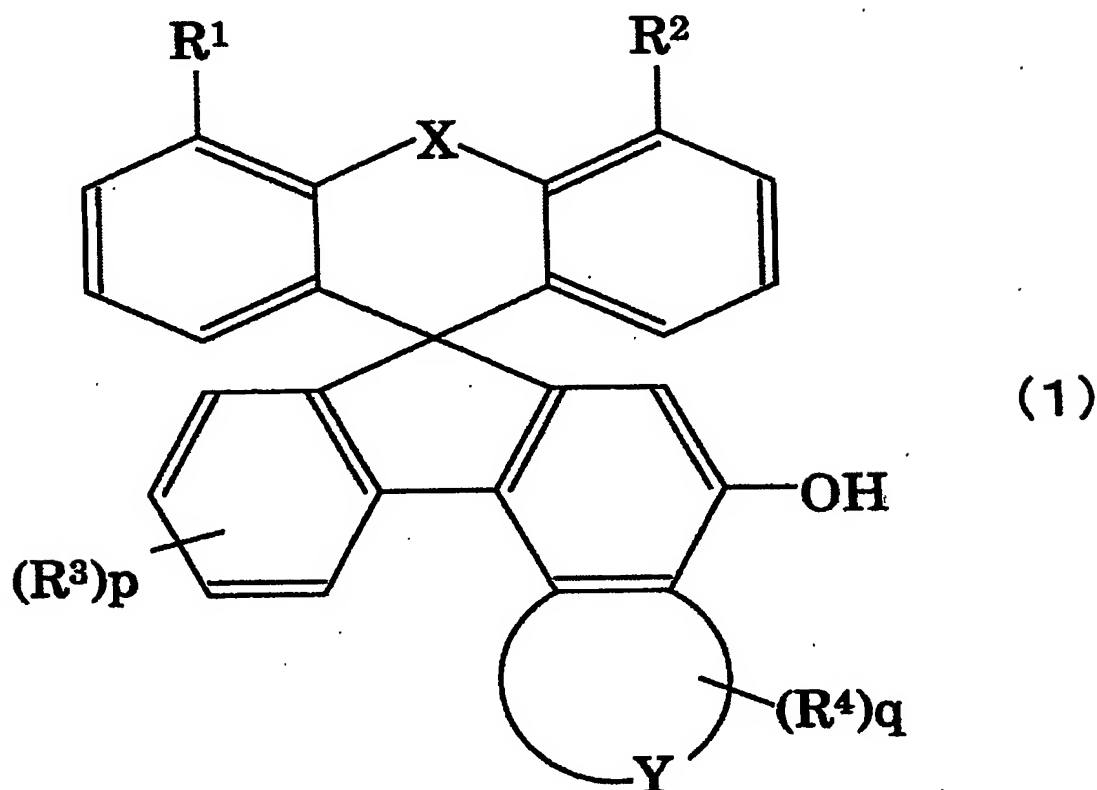
【書類名】 明細書

【発明の名称】 スピロフルオレノール類の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 下記式 (1)

【化 1】



{式中、

Xは、下記グループAの中から選ばれる何れか一の2価の基または単なる結合手であり、

Yは、当該基が結合するベンゾ環の2つの炭素原子と共に芳香族炭化水素環基または不飽和複素環基を形成する基であり、

Xが単なる結合手である場合、 $R^1$  および  $R^2$  は、それぞれ水素原子、下記グループBから選ばれる何れか一の1価の基または互いに結合して下記グループAから選ばれる何れか一の2価の基（但し、 $-Z-$  および  $-CR^5R^6-$  は除く）を形成する基であり、Xが下記グループAから選ばれる基である場合、 $R^1$  および  $R^2$  は、それぞれ水素原子または下記グループBから選ばれる何れか一の1価

の基であり、

$R^3$  および  $R^4$  は、それぞれ下記グループBから選ばれる何れか一の1価の基であり、

$p$  および  $q$  はそれぞれ独立して0～3の整数である。

グループA： $-Z-$ 、 $-(CR^5R^6)_n-$ 、 $-(CR^5R^6)_m-Z-$ 、 $-Z-(CR^5R^6)_1-Z-$ 、 $-(CR^5R^6)_a-Z-(CR^5R^6)_b-$ 、 $-(CR^5=CR^6)_k-$  または  $-CR^5=N-$

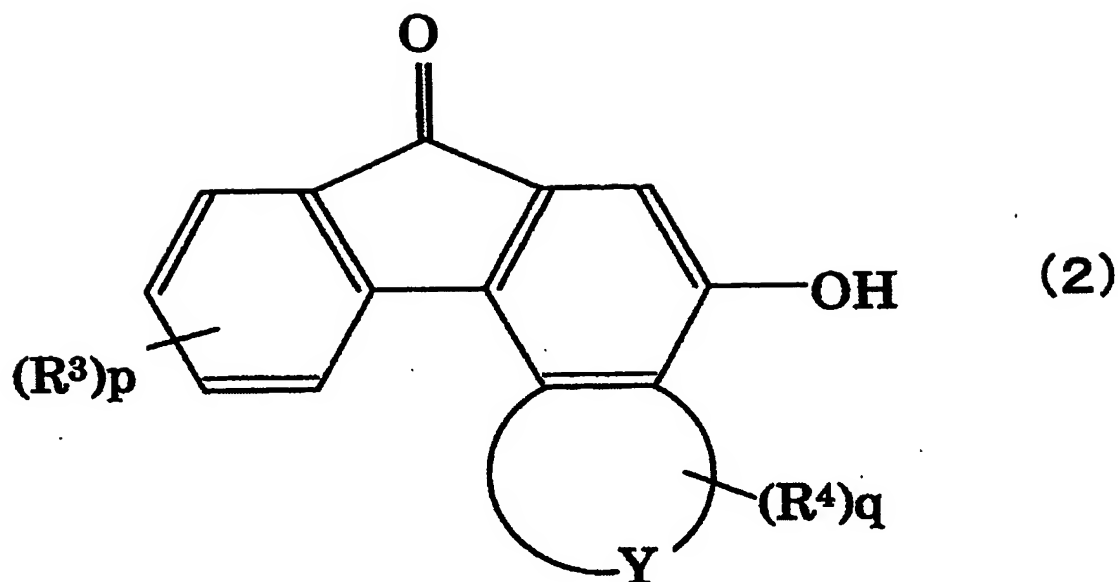
(但し、 $-Z-$  は  $-O-$ 、 $-S-$  または  $-NR^5-$  であり、一つの基の中に $-Z-$  が複数存在する場合には、当該複数の $-Z-$  は互いに異なってもよく、 $R^5$  および  $R^6$  はそれぞれ独立に下記グループBから選ばれる何れか一の1価の基であり、一つの基の中に $R^5$  または  $R^6$  が複数存在する場合には、当該複数の $R^5$  または  $R^6$  は互いに異なってもよく、 $a$ 、 $b$ 、 $k$  および  $1$  はそれぞれ独立に1～4の整数であり、 $m$  および  $n$  はそれぞれ独立に1～6の整数である。)

グループB：アルキル基、アラルキル基、置換もしくは非置換のアリール基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アラルコキシ基、アミノ基、一置換アミノ基、二置換アミノ基、シアノ基、ニトロ基、ハロゲン原子、トリフルオロメチル基、炭素原子あるいは窒素原子で結合する置換または非置換の複素環基、又は炭素原子あるいは窒素原子で結合する、芳香族炭化水素環または複素環が縮環した置換または非置換の縮合複素環基}

で表されるスピロフルオレノール化合物の製造方法であって、

下記式(2)

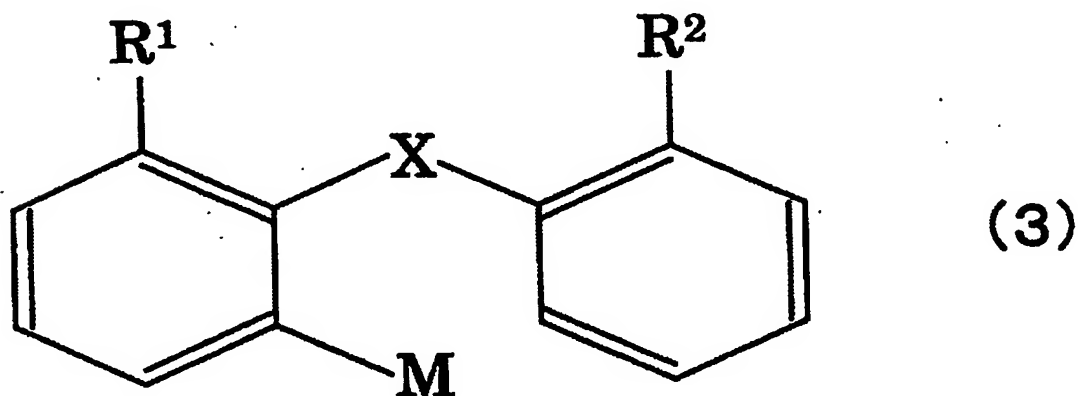
【化2】



{式中、Y、 $R^3$ 、 $R^4$ 、pおよびqは、それぞれ前記式(1)におけるのと同義である。}

で示されるフルオレノン化合物に結合する水酸基、又は水酸基並びにアミノ基及び／或いは一置換アミノ基を珪素原子に結合する置換基の炭素数の合計が5～12である置換シリル基からなる保護基で保護した後に当該保護されたフルオレノン化合物と下記(3)

【化3】

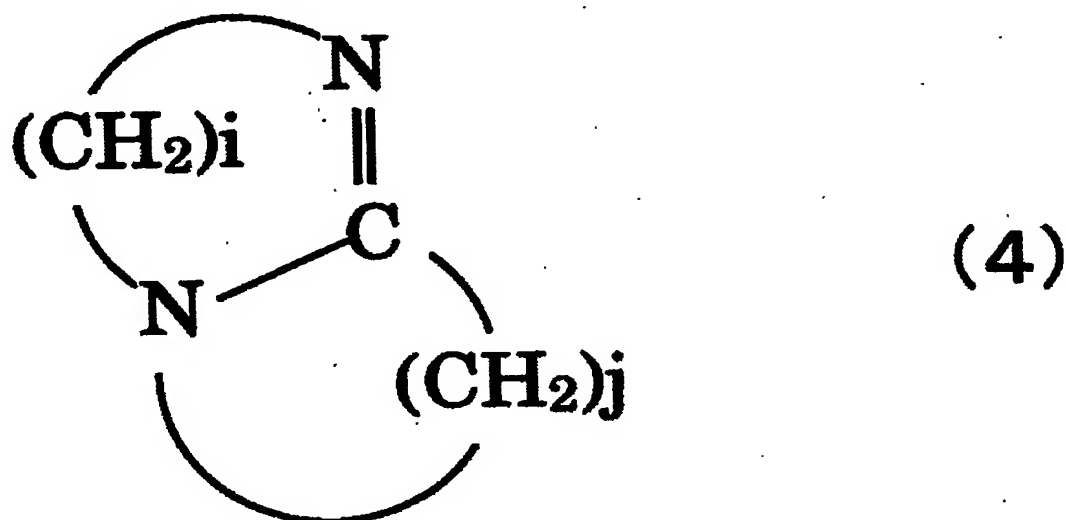


{式中、ここで $R^1$ 、 $R^2$ 及びXは、それぞれ前記式(1)におけるのと同義であり、MはLi、MgCl、MgBr、MgI又はCuLiである。}

で示される有機金属化合物とを反応させて前記保護基で保護されたヒドロキシアリールフルオレノールを得、次いで得られた当該前記保護基で保護されたヒドロキシアリールフルオレノールをスピロ化及び脱保護することを特徴とする前記式(1)で示されるスピロフルオレノール化合物の製造方法。

【請求項2】 前記置換シリル基による保護を下記式(4)

【化4】



(式中、i は2～4の整数であり、j は3～6の整数である。)

で示される化合物の存在下に行うことを特徴とする請求項1に記載の製造方法。

【請求項3】 前記保護基で保護されたヒドロキシアリールフルオレノールをスピロ化して前記保護基で保護されたスピロフルオレノールを得、次いで得られた当該保護基で保護されたスピロフルオレノールと、四級アンモニウムフルオリドまたは四級アンモニウム塩及びアルカリ金属フッ化物とを反応させることにより当該保護基で保護されたスピロフルオレノールの脱保護を行うことを特徴とする請求項1又は2に記載の製造方法。

【請求項4】 前記保護基で保護されたヒドロキシアリールフルオレノールをスピロ化して前記保護基で保護されたスピロフルオレノールを得、次いで得られた当該保護されたスピロフルオレノールとアルコールまたは水とを前記式(4)で示される化合物の存在下に反応させることにより当該保護基で保護されたスピロフルオレノールの脱保護を行うことを特徴とする請求項1または請求項2に

記載の製造方法。

【請求項 5】 前記保護基で保護されたヒドロキシアリールフルオレノールを、アセトニトリル溶媒中で酸と反応させ、スピロ化反応と脱保護反応を一段で行なうことを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の製造方法。

【請求項 6】 酸として三フッ化ホウ素エーテルコンプレックス、臭化マグネシウム、パラトルエンスルホン酸およびトリフルオロ酢酸よりなる群より選ばれる少なくとも一つの化合物を用いる請求項 5 に記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、フォトクロミック化合物の原料として有用なスピロフルオレノールの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、フォトクロミック化合物としてクロメン誘導体、特にスピロインデノナフトピランがその発退色の早さと色調のコントロールのしやすさ、耐久性の高さなどから注目を集めている。スピロインデノナフトピランとしてはスピロケタール型の化合物（特許文献 1 参照）並びにビフェニル型スピロ化合物およびフェナントレン型スピロ化合物（特許文献 2 及び 3 参照）等が知られており、特に後者 2 種の化合物は、発色感度が高く、退色速度が早く、耐久性に優れている。

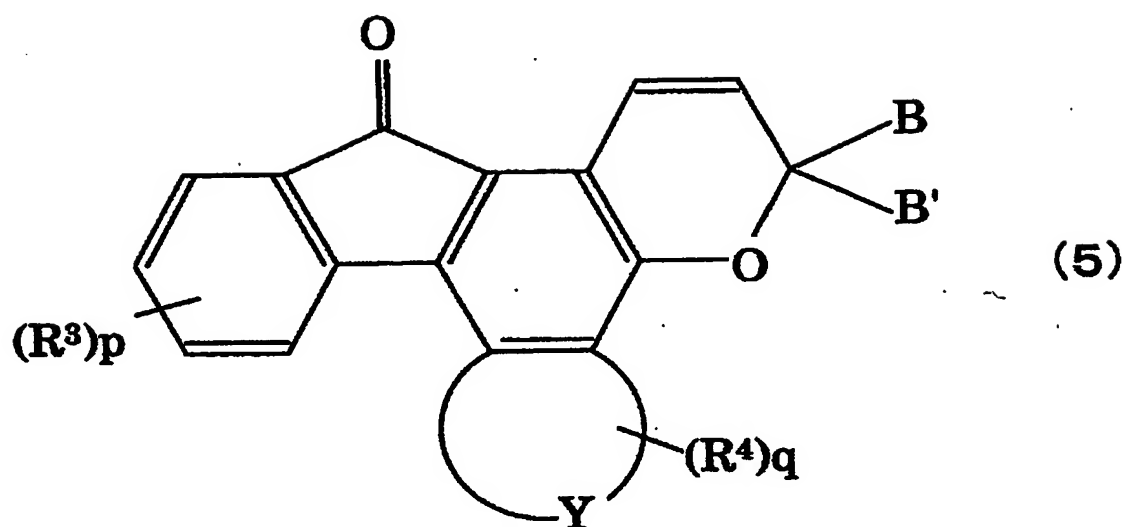
【0003】

これら化合物は、数工程の変換で所望の置換基を持った下記式（5）で示されるインデノナフトピラン-オンを得、これをさらに修飾することにより得られることが知られている（特許文献 2 および 3 参照）。ところが、このような方法を採用した場合には、中間体である上記インデノナフトピラン-オン自体がフォトクロミック性を有するために、反応中に副生する不純物も一般にフォトクロミック性を有しており、目的物にこのような不純物が混入した場合には、発色時にける色調が目的物本来の色調と異なってしまうという問題が起こる。このため、所期の発色色調の目的物を得るためには高度の精製を行うことが必要となる。



【0004】

【化5】



【0005】

一方、フォトクロミック性を示す不純物が生成する可能性が少ない製法としては、目的とするクロメン誘導体をスピロフルオレノールから製造する方法が知られている（特許文献3参照）。

【0006】

【特許文献1】

特表平10-508031号公報

【特許文献2】

特開2000-34418号公報

【特許文献3】

特開2001-192378号公報

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、上記方法においては、フェノール性水酸基を有するヒドロキシフルオレノンとグリニャール試薬等とを反応させ、酸性条件下にスピロ化することによりスピロフルオレノールを得ているため、反応を完結させるためにはグリニャール試薬等を過剰量使用しなければならないという問題があった。そこで、

本発明は、フォトクロミック性化合物の原料として有用なスピロフルオレノールを効率よく製造する方法を提供することを目的とする。

【 0 0 0 8 】

【課題を解決するための手段】

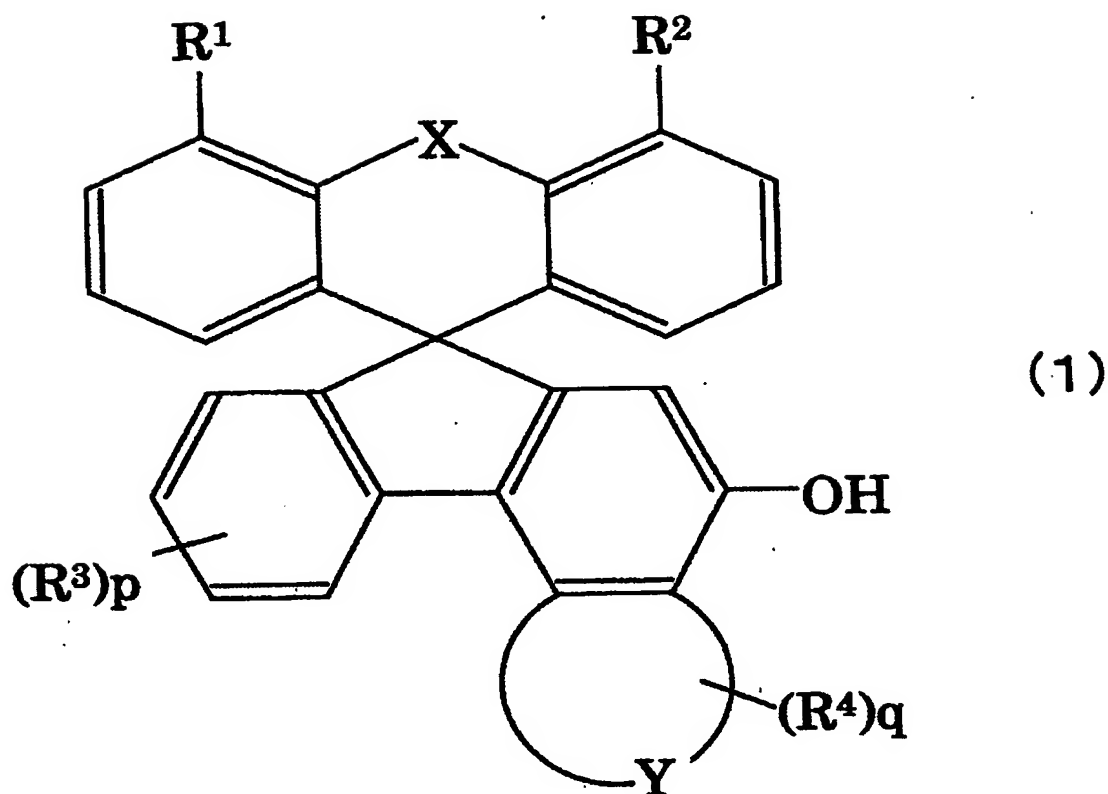
本発明者等は、スピロフルオレノールを製造する際にヒドロキシフルオレノン  
の水酸基を保護することにより、グニャール試薬等の有機金属試薬の使用量を低  
減しようと考え、様々な保護基についてその効果を検討した。その結果、特定の  
保護基を用いた場合には、通常一般的に使用されている保護基を用いた場合に比  
べて保護基導入時の選択率および転化率が共に高く、次の工程の反応で保護基が  
外れ難いこと、更には脱保護の際に収率良く反応が進行することを見出し、本発  
明を完成するに至った。

【 0 0 0 9 】

即ち、本発明は、下記式（１）

【 0 0 1 0 】

【化 6】



【0011】

〔式中、〕

Xは、下記グループAの中から選ばれる何れか一の2価の基または単なる結合手であり、

Yは、当該基が結合するベンゾ環の2つの炭素原子と共に芳香族炭化水素環基または不飽和複素環基を形成する基であり、

Xが単なる結合手である場合、 $R^1$  および  $R^2$  は、それぞれ水素原子、下記グループBから選ばれる何れか一の1価の基または互いに結合して下記グループAから選ばれる何れか一の2価の基（但し、 $-Z-$  および  $-CR^5R^6-$  は除く）を形成する基であり、Xが下記グループAから選ばれる基である場合、 $R^1$  および  $R^2$  は、それぞれ水素原子または下記グループBから選ばれる何れか一の1価の基であり、

$R^3$  および  $R^4$  は、それぞれ下記グループBから選ばれる何れか一の1価の基

であり、

p および q はそれぞれ独立して 0～3 の整数である。

【0012】

グループ A :  $-Z-$ 、 $-(CR^5R^6)_n-$ 、 $-(CR^5R^6)_m-Z-$ 、  
 $-Z-(CR^5R^6)_1-Z-$ 、 $-(CR^5R^6)_a-Z-(CR^5R^6)_b-$ 、  
 $-(CR^5=CR^6)_k-$  または  $-CR^5=N-$

(但し、 $-Z-$  は  $-O-$ 、 $-S-$  または  $-NR^5-$  であり、一つの基の中に  $-Z-$  が複数存在する場合には、当該複数の  $-Z-$  は互いに異なってもよく、 $R^5$  および  $R^6$  はそれぞれ独立に下記グループ B から選ばれる何れか一の 1 価の基であり、一つの基の中に  $R^5$  または  $R^6$  が複数存在する場合には、当該複数の  $R^5$  または  $R^6$  は互いに異なってもよく、a、b、k および 1 はそれぞれ独立に 1～4 の整数であり、m および n はそれぞれ独立に 1～6 の整数である。)

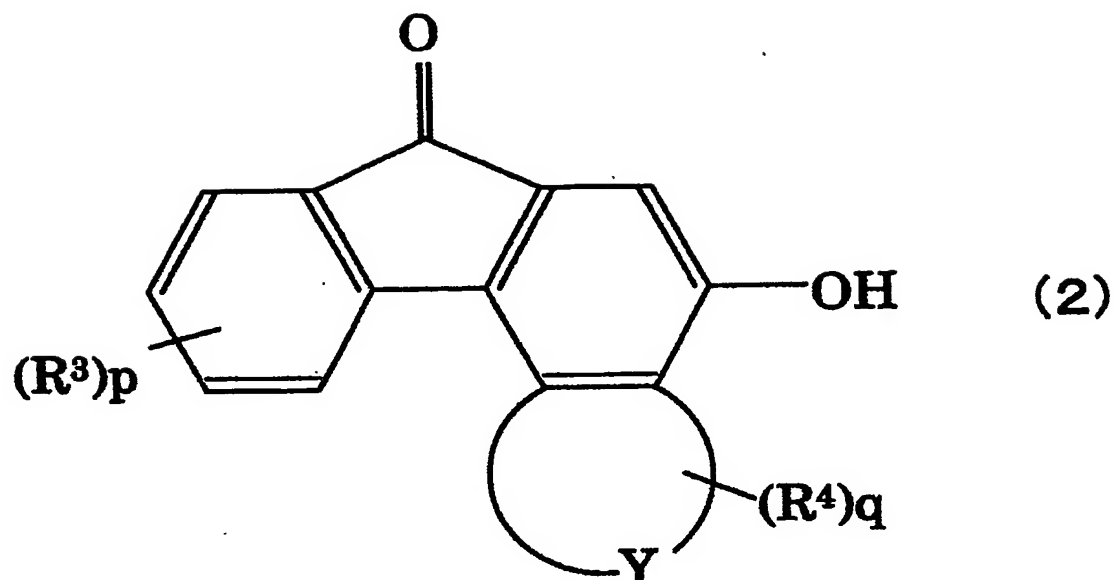
グループ B : アルキル基、アラルキル基、置換もしくは非置換のアリール基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アラルコキシ基、アミノ基、一置換アミノ基、二置換アミノ基、シアノ基、ニトロ基、ハロゲン原子、トリフルオロメチル基、炭素原子あるいは窒素原子で結合する置換または非置換の複素環基、又は炭素原子あるいは窒素原子で結合する芳香族炭化水素環または複素環が縮環した置換または非置換の縮合複素環基}

で表されるスピロフルオレノール化合物の製造方法であって、

下記式 (2)

【0013】

【化 7】



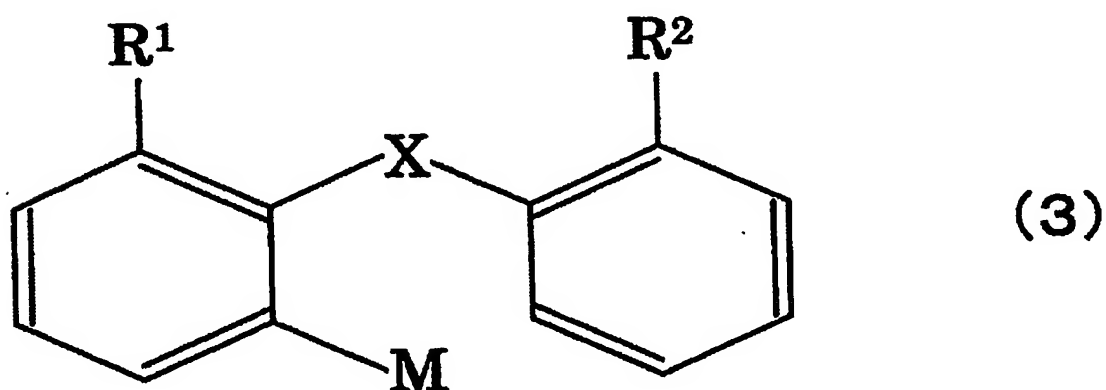
【0014】

{式中、Y、 $R^3$ 、 $R^4$ 、p および q は、それぞれ前記式 (1) におけるのと同義である。}

で示されるフルオレノン化合物に結合する水酸基、又は水酸基並びにアミノ基及び／或いは一置換アミノ基を珪素原子に結合する置換基の炭素数の合計が 5～12 である置換シリル基からなる保護基で保護した後に当該保護されたフルオレノン化合物と下記 (3)

【0015】

【化 8】



## 【0016】

{式中、ここで $R^1$ 、 $R^2$ 及びXは、それぞれ前記式(1)におけるのと同義であり、MはLi、MgCl、MgBr、MgI又はCuLiである。}

で示される有機金属化合物とを反応させて前記保護基で保護されたヒドロキシアリールフルオレノールを得、次いで得られた当該前記保護基で保護されたヒドロキシアリールフルオレノールをスピロ化及び脱保護することを特徴とする前記式(1)で示されるスピロフルオレノール化合物の製造方法である。

## 【0017】

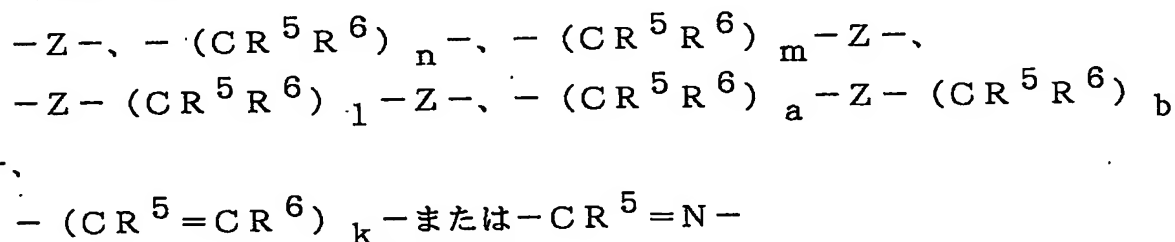
## 【発明の実施の形態】

本発明の製造方法により製造される目的物は、前記式(1)で示されるスピロフルオレノール化合物である。該スピロフルオレノール化合物は、クロメン誘導体からなるフォトクロミック性化合物の合成原料として有用である。

前記式(1)において、Xは下記グループAの中から選ばれる何れか一つの2価の基または単なる結合手である。

## 【0018】

## 〔グループA〕



但し上記グループAの各基において、 $-Z-$ は、 $-O-$ 、 $-S-$ または $-NR^5-$ を意味する。また、一つの基の中に $-Z-$ が複数存在する場合には、当該複数の $-Z-$ は互いに異なってもよい。また、 $R^5$ および $R^6$ はそれぞれ独立に下記グループBから選ばれる何れか一つの1価の基である。また、一つの基の中に $R^5$ または $R^6$ が複数存在する場合には、当該複数の $R^5$ または $R^6$ は互いに異なってもよい。また、a、b、kおよび1はそれぞれ独立に1～4の整数であり、mおよびnはそれぞれ独立に1～6の整数である。

## 【0019】

## 〔グループB〕

アルキル基、アラルキル基、置換もしくは非置換のアリール基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アラルコキシ基、アミノ基、一置換アミノ基、二置換アミノ基、シアノ基、ニトロ基、ハロゲン原子、トリフルオロメチル基、「炭素原子あるいは窒素原子で結合する置換または非置換の複素環基」（なお、炭素原子或いは窒素原子で結合するとは、炭素原子或いは窒素原子に遊離原子価が存在することを意味する。）又は「炭素原子あるいは窒素原子で結合する、芳香族炭化水素環または該複素環が縮環した置換または非置換の縮合複素環基」（別言すれば、「芳香族炭化水素環または該複素環が縮環した置換または非置換の縮合複素環基であって、炭素原子あるいは窒素原子で結合する縮合複素環基」。なお、炭素原子或いは窒素原子で結合するとは、炭素原子或いは窒素原子に遊離原子価が存在することを意味する。）。

## 【0020】

上記グループBに示される基は、グループAに示される基の $R^5$ 又は $R^6$ となるばかりでなく、前記式(1)における $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 又は $R^4$ ともなる。グループBで示される基の中で好適なものを具体的に例示すれば、メチル基、エチル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、シクロヘキシル基等の炭素数1～6のアルキル基；ベンジル基、フェネチル基、トリチル基等の炭素数7～20のアラルキル基；フェニル基、ナフチル基、アルコキシフェニル基等の置換もしくは非置換のアリール基；ヒドロキシ基；メトキシ基、*n*-ブトキシ基等の炭素数1～6のアルコキシ基；ベンジロキシ基、トリチロキシ基等の炭素数7～20のアラルコキシ基；アミノ基；メチルアミノ基、シクロヘキシルアミノ基等の炭素数1～6の一置換アミノ基；ジメチルアミノ基、ジシクロヘキシルアミノ基等の炭素数1～20までの二置換アミノ基；シアノ基；ニトロ基；塩素原子、臭素原子等のハロゲン原子；トリフルオロメチル基；2-オキサゾリル基、4-モルホリノ基、2, 2, 6, 6-テトラメチル-1-ピペリジノ基等の「炭素原子あるいは窒素原子で結合する置換または非置換の複素環基」；及び2-ベンゾオキサゾリル基、1-ベンゾトリアゾリル基、9-カルバゾリル基、8-キノリル基等の「炭素原子あるいは窒素原子で結合する、芳香族炭化水素環または複素環が縮環した置換または非置換の縮合複素環基」等が挙げられる。

## 【0021】

なお、前記一般式(1)においてXが単なる結合手である場合、 $R^1$ 及び $R^2$ はそれぞれ前記グループBから選ばれる基である以外に水素原子又は“互いに結合して前記グループAで示される基を形成する基”であってもよい。この場合、前記式(1)の化合物は9, 9'-スピロピフルオレン骨格を持つことになり、例えば $R^1$ 、 $R^2$ が互いに結合して例えば $-CR^5=CR^6-$ である場合、スピロ[フルオレン-9, 1'-(1H-シクロペント[d, e, f]フェナントレン)]骨格を持つことになる。但し、立体的な要請から $R^1$ 、 $R^2$ が互いに結合して $-Z-$ 、即ち $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR^5-$ 、あるいは $-CR^5R^6-$ になることは無い。

## 【0022】

また、Xが前記グループAから選ばれる2価の基である場合、 $R^1$ 及び $R^2$ はそれぞれ前記グループBから選ばれる基である以外に水素原子であってもよい。この場合、前記式(1)で示される化合物は、スピロ[フルオレン-9, 9'-キサテン]骨格(Xが $-O-$ の場合)、スピロ[フルオレン-9, 9'-(9, 10-ジヒドロアクリジン)]骨格(Xが $-NH-$ の場合)、スピロ[フルオレン-9, 9'-(9, 10-ジヒドロアントラセン)]骨格(Xが $-CH_2-$ の場合)等の骨格をもつことになるが、 $R^1$ 及び $R^2$ に関しては特に立体的な制限は受けない。

## 【0023】

また、前記式(1)において、Yは当該基が結合するベンゾ環の2つの炭素原子と共に芳香族炭化水素基または不飽和複素環基を形成する基であり、芳香族炭化水素基の場合は例えばベンゾフルオレノール骨格やナフトフルオレノール骨格を持ち、不飽和複素環基の場合は例えばフロフルオレノール骨格やインドーロフルオレノール骨格を持つことになる。この際、縮環の場所や向きについては全く任意である。

## 【0024】

また、前記式(1)において、 $R^3$ および $R^4$ は、それぞれ前記グループBで示される何れか一つの1価の基であり、それらの置換数であるp及びqは夫々0



～3の整数である。なお、 $p$ 又は $q$ が2又は3のと複数存在する $R^3$ または $R^4$ はそれぞれ互いに異なってもよい。

## 【0025】

本発明の製造方法では、まず前記式(2)で示されるヒドロキシフルオレノンに結合する水酸基、更に分子中に当該水酸基以外の水酸基、アミノ基、及び／又は一置換アミノ基(以下、これらの基を総称して水酸基等ともいう)が存在する場合にはこれらの基を含めて特定の保護基で保護する。なお、前記式(2)における、 $Y$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $p$ および $q$ は、それぞれ前記式(1)におけるのと同義であり、 $R^3$ または $R^4$ が水酸基、アミノ基又は一置換アミノ基である場合には、フルオレン環の2位に結合する水酸基と共にこれら基を保護する必要がある。

## 【0026】

本発明で用いるヒドロキシフルオレノンは前記式(2)で表されるものであれば特に限定されないが、 $Y$ がベンゾ縮環であるヒドロキシベンゾフルオレノン骨格が、対応するフォトクロミック化合物の性能面から好適である。また、 $R^3$ 、 $R^4$ がメチル基、エチル基、イソプロピル基、 $t$ -ブチル基、シクロヘキシル基等の炭素数1～6のアルキル基；ベンジル基、フェネチル基、トリチル基等の炭素数7～20のアラルキル基；フェニル基、ナフチル基、アルコキシフェニル基等の置換もしくは非置換のアリール基；ヒドロキシ基；メトキシ基、 $t$ -ブトキシ基等の炭素数1～6のアルコキシ基；ベンジロキシ基、トリチロキシ基等の炭素数7～20までのアラルコキシ基であり、且つ $p$ 及び $q$ が0または1であるのが、対応するフォトクロミック化合物の性能面から好適である。

## 【0027】

本発明で好適に使用できるヒドロキシフルオレノンを具体的に例示すれば、3-メトキシ-5-ヒドロキシベンゾ[c]フルオレン-7-オン、9-メトキシ-5-ヒドロキシベンゾ[c]フルオレン-7-オン、3,9-ジメトキシ-5-ヒドロキシベンゾ[c]フルオレン-7-オン等を挙げることができる。

本発明では、前記保護において保護基として“珪素原子に結合する置換基の炭素数の合計が5～12である置換シリル基”を使用することを最大の特徴とする。立体障害の大きいシリル基を保護基として用いることで、導入時の選択率およ

び転化率が共に高く、次の工程の反応で保護基が外れることもなく、脱保護の収率も良くなり、結果として目的物であるスピロフルオレノールを効率よく製造することができる。

#### 【0028】

一般に、水酸基の保護基としては、メチル基、ベンジル基の他、メトキシメチル基やテトラヒドロピラニル基等のアセタール型、アセチル基やベンゾイル基等のエステル型、ベンジロキシカルボニル基や $\alpha$ -ブトキシカルボニル基等のカーボネート型、トリメチルシリル基等のシリルエーテル型等、様々な保護基が提案されているが、メチル基を保護基とした場合にはヒドロキシフルオレノンの $R^3$ または $R^4$ にメトキシ基等のアルコキシ基がある場合には、保護基を除去する工程でアルコキシ基が破壊されるために、一般的な製造方法足り得ない。また、ベンジル基を保護基とした場合は、保護基の導入時に目的とする水酸基だけでなく、核にもベンジル基が導入される傾向にあり、除去する工程（脱保護）においてもアルコキシ基の破壊や核の還元等の副反応が多く、効率的ではない。また、アセタール型の保護基においても保護基の導入時の選択性に問題があり、エステル型やカーボネート型では次の工程の反応に耐えられない。更にシリルエーテル型についても、トリメチルシリル基のように立体的に混んでいないシリルエーテル型では次の工程の反応に耐えられないため、使用できない。

#### 【0029】

本発明で保護基として使用する“珪素原子に結合する置換基の炭素数の合計が5～12である置換シリル基”は、この条件を満足するものであれば特に限定されないが、後述する保護基導入の際に使用する原料化合物（シリル化剤）の入手が容易で効果も高いという理由から、 $\alpha$ -ブチルジメチルシリル基、トリイソプロピルシリル基、又は2-メチル-3,3-ジメチル-2-ブチルジメチルシリル基であるのが特に好適である。

#### 【0030】

上記保護基の導入は、上記シリル基がハロゲン原子、アジド、アルキル、アリールスルホニルオキシ基、及び総炭素数5以上のトリアルキルシリルアミノ基等の脱離基と結合した原料化合物（シリル化剤）とヒドロキシフルオレノンを反応

させることにより行うことができる。本発明で好適に使用できる上記シリル化剤としては下記式(6)



(式中、Eは脱離基であり、 $R^7$ 、 $R^8$ 及び $R^9$ はそれぞれアルキル基であり、これらアルキル基の炭素数の合計は5～12である。)

で示される化合物を挙げることができる。上記式(6)で示されるシリル化剤の中でも入手の面からt-ブチルジメチルシリルクロライド、トリイソプロピルシリルクロライド、2-メチルー3, 3-ジメチルー2-ブチルジメチルシリルクロライド等の塩素化ケイ素化合物を用いるのが好適である。

#### 【0031】

保護の際の反応条件は特に限定されないが、一般的には溶剤を用い、ヒドロキシフルオレノンとシリル化剤との混合溶液に3級アミン化合物を加えて反応中に生成する酸を補足しながら反応させるか、又は予めヒドロキシフルオレノンの水酸基を水素化ナトリウム、t-ブトキシカリウム、水酸化ナトリウムや水酸化カリウム等と反応させてアルカリ金属塩にしてからシリル化剤と反応させればよい。もちろん、両方法を組み合わせて反応させることも可能である。ここで用いる溶剤は上記シリル化剤と反応しなければ特に限定されず、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素；ジクロロメタン、クロロホルム等の塩素化炭化水素；ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等の非環状または環状のエーテル；アセトニトリル、ブチロニトリル等のニトリル；ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン等の非環状または環状のアミド；ジメチルスルホキシド、スルホラン等の非環状または環状のスルホキシド；スルホン；又はこれらの混合溶剤等が使用できる。

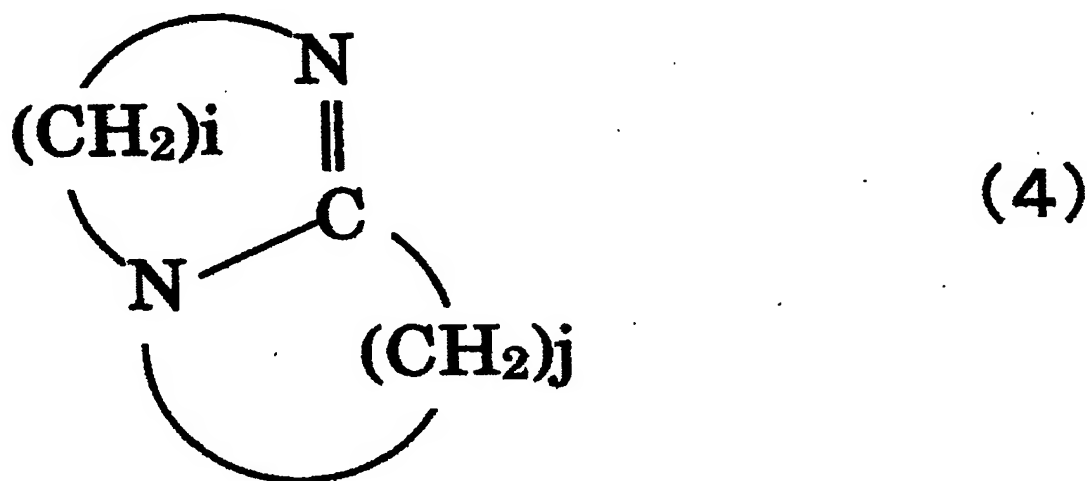
#### 【0032】

また、上記3級アミン化合物としては、特に限定されないが、トリエチルアミン、N-メチルモルホリン等の非環状または環状の脂肪族3級アミン；ジメチルアニリン、メチルジフェニルアミン等の芳香族3級アミン；ピリジン、4-ジメチルアミノピリジン等の複素環3級アミン等が使用できる。中でも、1, 8-ジアザビシクロ[5. 4. 0]ウンデカー7-エンや1, 7-ジアザビシクロ[4

3. 0] ノナー 6-エン等の下記式 (4) で示される構造を持つ 3 級アミン化合物を用いると、選択率、転化率共に高くなるのでより好適に使用できる。さらに、式 (4) で示される 3 級アミン化合物を触媒量とし、他の 3 級アミン化合物と組み合わせて使用することもできる。

【0033】

【化9】



【0034】

(式中、 $i$  は 2～4 の整数であり、 $j$  は 3～6 の整数である。)

このようにして製造した水酸基が保護されたヒドロキシフルオレノン、定法に従って単離、精製することもできるが、そのまま次の反応に用いることもできる。

【0035】

本発明の製造方法では、上記のようにして得られた水酸基等が保護されたヒドロキシフルオレノンと前記式 (3) で示される有機金属化合物を反応させる。なお、前記式 (3) 中での  $R^1$ 、 $R^2$  及び  $X$  はそれぞれ式 (1) におけるのと同義であり、 $M$  は  $Li$ 、 $MgCl$ 、 $MgBr$ 、 $MgI$  又は  $CuLi$  を表す。

【0036】

上記有機金属化合物は、対応するハロゲン化物とブチルリチウム等の有機リチウム化合物との反応、対応するハロゲン化物とリチウム金属やマグネシウム金属との反応、対応するハロゲン化物とアルキル銅リチウム化合物との反応、対応す

る有機リチウム化合物と銅化合物との反応等により製造することができる。

【0037】

水酸基等が保護されたヒドロキシフルオレノンと前記有機金属化合物との反応は、上記のように製造された有機金属化合物を単離することなく水酸基等が保護されたヒドロキシフルオレノンと反応させることにより行うことができる。この時用いる溶剤は、有機金属化合物と反応しない溶剤であれば特に限定されないが、ヘキサン、シクロヘキサン等の非環状または環状の脂肪族炭化水素、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等の非環状または環状のエーテル等が使用でき、これらの混合溶剤も使用できる。反応温度と反応時間は特に限定されないが、 $-10^{\circ}\text{C}$ ～溶剤の沸点程度の温度で、0.5時間～10時間程度の反応時間で、反応の進行を確認しながら決定すればよい。反応終了後は水でクエンチし水酸基等が保護されたヒドロキシアリールフルオレノールを得る。このように製造した水酸基等が保護されたヒドロキシアリールフルオレノールは、定法に従って単離、精製することもできるが、そのまま次の反応に用いることもできる。

【0038】

本発明の製造方法では、上記のようにして得られた“水酸基等が保護されたヒドロキシアリールフルオレノール”を酸性条件下でスピロ化させる。酸性条件とするために酸が使用される。酸としては、硫酸、リン酸等の無機酸、p-トルエンスルホン酸、トリフルオロ酢酸等の有機酸、塩化アルミニウム、四塩化チタン等の無機のルイス酸、酸性アルミナ、酸性イオン交換樹脂等の固体酸等公知の酸が特に限定なく使用することができる。また、五酸化リン、五塩化リン、塩化チオニル、塩化スルフリルといった水と反応して酸となるような脱水剤も使用できる。使用量は酸の種類にもより、特に限定されないが、ヒドロキシアリールフルオレノール100重量部に対して、0.01重量部～1000重量部、より好ましくは1重量部～50重量部を用いればよい。

【0039】

上記スピロ化反応は通常溶媒（溶剤）中で行われる。ここで用いる溶媒（溶剤）は、使用する酸等と反応しないものであれば特に限定されないが、ヘキサン、

シクロヘキサン等の非環状または環状の脂肪族炭化水素、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素、ジクロロメタン、クロロホルム等の塩素化炭化水素等が好適に使用できる。反応温度と反応時間は特に限定されないが、室温～溶剤の沸点程度の温度で、0.5時間～10時間程度の反応時間で、反応の進行を確認しながら決定すればよい。この時、条件によっては保護基の除去が起こることがあるが、次の工程に影響は無い。このようにして製造した水酸基等が保護されたスピロフルオレノールは、定法に従って単離、精製することもできるが、そのまま次の反応に用いることもできる。

#### 【0040】

本発明の製造方法では、最後に上記のようにして得られた水酸基等が保護されたスピロフルオレノールについて脱保護を行う。脱保護の方法は特に限定されないが、溶剤中でフッ素アニオンを含む脱保護剤と反応させることにより容易に行うことができる。ここで用いる脱保護剤としては、テトラブチルアンモニウムフルオライド、ベンジルトリメチルアンモニウムフルオライド等の四級アンモニウムフルオライド；フッ化ナトリウムやフッ化カリウム等のアルカリ金属フルオライドが使用でき、これら脱保護剤は、アルカリ金属フルオライドとテトラブチルアンモニウムブロマイド、ベンジルトリメチルアンモニウムクロライド等の四級アンモニウム塩を併用するも可能である。また、ここで用いる溶剤は、反応を阻害しないものであれば特に限定されないが、ヘキサン、シクロヘキサン等の非環状または環状の脂肪族炭化水素、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素；ジクロロメタン、クロロホルム等の塩素化炭化水素；ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等の非環状または環状のエーテル；アセトニトリル、ブチロニトリル等のニトリル；メタノール、エタノール等のアルコール；ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン等の非環状または環状のアミド；ジメチルスルホキシド、スルホラン等の非環状または環状のスルホキシド；またはスルホン等；これらの混合溶剤を用いることができる。また、これら溶剤は含水溶剤であってもよい。さらに、脱保護の方法として前記式(4)で示される化合物をアルコール類または水と共に反応させる方法も簡便である。この際の溶剤は前述の溶剤が使用できるが、反応試薬兼溶剤としてアルコール類を用いることが好適である。また、脱

保護の方法として、三フッ化ホウ素などのルイス酸を用いることも可能である。この際の溶剤は酸によって分解しない溶剤であれば特に限定されないが、塩素化炭化水素等が好適に使用される。このようにして製造したスピロフルオレノールは、定法に従って単離、精製することもできるが、そのままフォトクロミック化合物を合成するための反応に用いることもできる。

#### 【0041】

さらに、本発明の製造方法では酸を用いることによりスピロ化反応と脱保護反応を一段で行なうことも可能であり、このような方法を採用することは効率化の観点から特に好適である。この時、酸としては、上記スピロ化反応と脱保護反応で利用できるものとして例示した酸の中でも、有機スルホン酸、有機酸又はルイス酸、特に *p*-トルエンスルホン酸、トリフルオロ酢酸、三フッ化ホウ素（通常、エーテルコンプレックスとして使用される）又は臭化マグネシウムが好適に使用できる。また、溶媒としては、上記スピロ化反応あるいは脱保護反応で使用可能な溶媒が特に制限なく使用できるが、反応の選択率の点からアセトニトリルを用いるのが最も好ましい。なお、反応終了後は、例えば、酸を不活性化した後に、水又は食塩水を加えて洗浄し、更に有機層から溶媒を除去することにより目的物を得ることができる。

#### 【0042】

##### 【実施例】

以下、実施例を挙げて本発明を詳細に述べるが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

#### 【0043】

##### 実施例 1

3, 9-ジメトキシ-5-ヒドロキシベンゾ[c]フルオレン-7-オン 2 g (6.5 mmol) をテトラヒドロフラン（以下 THF）10 ml に懸濁し、水酸化ナトリウム 0.31 g (7.8 mmol) のメタノール（40 ml）溶液を加え、室温で 1 時間攪拌した。一旦トルエン 80 ml を加えてから溶媒を全て減圧留去し、ナトリウム塩とした。これを THF 50 ml に溶解し、*t*-ブチルジメチルシリルクロライド 1.2 g (7.8 mmol) の THF（20 ml）溶液

を滴下して室温で2時間反応させた。この時の転化率は99%であった。THFを減圧留去し、メタノール30mlから晶析して2.4g（純度97%、収率87%）の3,9-ジメトキシ-5-*t*-ブチルジメチルシリルオキシベンゾ[c]フルオレン-7-オンを得た。

## 【0044】

1-ブロモフェナントレン2.1g（8.3mmol）をヘプタン43mlに溶解し、ブチルリチウム5.3ml（1.6mol/l、8.5mmol）を室温で加えて1-リチオフェナントレンとし、-5℃まで冷却してから3,9-ジメトキシ-5-*t*-ブチルジメチルシリルオキシベンゾ[c]フルオレン-7-オン2.2g（5.2mmol）を加え、さらにTHFを0℃以下で加えてその温度で2時間攪拌した。この時の転化率は99%であった。反応後、1N塩酸8.5ml、水10mlで洗浄し、溶媒を減圧留去した。メタノール20mlから晶析して2.5g（純度97%、収率82%）の3,9-ジメトキシ-5-*t*-ブチルジメチルシリルオキシ-7-ヒドロキシ-7-フェナントレン-1-イルベンゾ[c]フルオレンを得た。

## 【0045】

得られた2.5gのうち1.0g（1.7mmol）を酢酸10gに懸濁し、60℃に加熱した。ここに酢酸3.5g、濃硫酸0.7g、水2.1gからなる溶液を添加して60℃で3時間攪拌した。この時の転化率は99%であった。その後、冷却して5Nの水酸化ナトリウム水溶液46mlとTHF50mLを加えて洗浄し、さらに水20mlで2回洗浄して溶媒を減圧留去した。メタノール30mlから晶析して0.87g（純度96%、収率90%）の3',9'-ジメトキシ-5'-*t*-ブチルジメチルシリルオキシスピロ[(1H-シクロペント[d,e,f]フェナントレン)-1,7'-ベンゾ[c]フルオレン]を得た。

## 【0046】

得られた0.87gのうち0.58g（1.0mmol）をTHF30mlに溶解し、テトラブチルアンモニウムブロマイド1.3g（4mmol）とフツ化カリウム0.23g（4mmol）を加え、10時間加熱還流した。この時の転



化率は98%だった。その後、冷却して水10mlで3回洗浄し、溶媒を減圧留去した。純度95%で3', 9'-ジメトキシ-5'-ヒドロキシスピロ[(1H-シクロペント[d, e, f]フェナントレン)-1, 7'-ベンゾ[c]フルオレン]を0.47g(収率100%)で得た。全収率を計算すると、64%であった。

## 【0047】

## 比較例1

水酸化ナトリウム0.28g(7mmol)をメタノール20mlに溶解し、3, 9-ジメトキシ-5-ヒドロキシベンゾ[c]フルオレン-7-オン2g(6.6mmol)とベンジルクロライド0.82g(6.5mmol)を加え、THFを20ml加えて20時間還流した。この時の転化率は90%であった。反応中にベンジル基が2個反応したと思われる副生成物が生成した。溶媒を減圧留去してアセトン32mlから晶析し、1.4g(純度97%、収率52%)の3, 9-ジメトキシ-5-ベンジルオキシベンゾ[c]フルオレン-7-オンを得た。

## 【0048】

実施例1に準じてフェナントレン付加、脱水反応を行ない、3', 9'-ジメトキシ-5'-ベンジルオキシスピロ[(1H-シクロペント[d, e, f]フェナントレン)-1, 7'-ベンゾ[c]フルオレン]を得た。収率は各々85%、90%であった。

## 【0049】

得られた3', 9'-ジメトキシ-5'-ベンジルオキシスピロ[(1H-シクロペント[d, e, f]フェナントレン)-1, 7'-ベンゾ[c]フルオレン]0.67g(1.2mmol)をTHF30ml、メタノール50mlに溶解し、5%パラジウム活性炭0.27g、ギ酸アンモニウム15.1g(240mmol)を加え、室温で2時間反応させた。このときの転化率は99%だった。反応後、パラジウム活性炭をろ別し、水20mlで洗浄し、溶媒を減圧留去した。純度98%で3', 9'-ジメトキシ-5'-ヒドロキシスピロ[(1H-シクロペント[d, e, f]フェナントレン)-1, 7'-ベンゾ[c]フルオ

レン] を 0.55 g (収率 99%) で得た。全収率を計算すると、39%であった。

#### 【0050】

##### 比較例 2

3, 9-ジメトキシ-5-ヒドロキシベンゾ [c] フルオレン-7-オン 10 g (32.6 mmol) を THF 500 ml に溶解し、二炭酸ジ-*t*-ブチル 10.7 g (49 mmol) と 4-ジメチルアミノピリジン 0.04 g (0.3 mmol) を加え、室温で 3 時間攪拌した。結晶が析出するまで THF を濃縮し、ヘプタン 400 ml を加えて晶析し、12.8 g (純度 96%、収率 97%) の 3, 9-ジメトキシ-5-*t*-ブトキシカルボニルオキシベンゾ [c] フルオレン-7-オンを得た。

#### 【0051】

これを実施例 1 と同様に 1-リチオフェナントレンと反応させたところ、*t*-ブトキシカルボニル基が反応し、純度が 61% まで低下した。このまま、実施例 1 と同様に脱水反応を行なったところ、脱保護反応も同時に進行したが純度 44% の 3', 9'-ジメトキシ-5'-ヒドロキシスピロ [(1H-シクロペント [d, e, f] フェナントレン) -1, 7'-ベンゾ [c] フルオレン] が得られたに過ぎなかった。これは精製ができなかった。なお、ロス無く精製ができたとしても、全収率を計算すると 43% であった。

#### 【0052】

##### 実施例 2

3-メトキシ-5-ヒドロキシベンゾ [c] フルオレン-7-オン 10 g (36.2 mmol) を THF 150 ml に懸濁し、トリエチルアミン 4.4 g (43.5 mmol) を加えた。次いで、*t*-ブチルジメチルシリルクロライド 6.55 g (43.5 mmol) を THF 50 ml に溶解した溶液を室温で滴下し、45℃ で 6 時間攪拌した。この時の転化率は 98% であった。THF を減圧留去し、メタノール 230 ml から晶析して 12 g (純度 98%、収率 85%) の 3-メトキシ-5-*t*-ブチルジメチルシリルオキシベンゾ [c] フルオレン-7-オンを得た。

## 【0053】

2-ヨウ化ビフェニル 10.9 g (38.9 mmol) をヘプタン 150 ml に溶解し、-5℃に冷却した。ここにブチルリチウム 26.5 mL (1.6 mol / 1.42.4 mmol) を加え、-5℃で1時間攪拌する。ここに3-メトキシ-5-*t*-ブチルジメチルシリルオキシベンゾ [c] フルオレン-7-オン 10.5 g (27 mmol) を加え、さらにTHFを0℃以下で加えてその温度で2時間攪拌した。この時の転化率は99%であった。反応後、1N塩酸 42 ml、THF 200 ml を加えて洗浄し、さらに水 50 ml で2回洗浄した。溶媒を減圧留去して3-メトキシ-5-*t*-ブチルジメチルシリルオキシ-7-ヒドロキシ-7-(2-フェニルフェニル) ベンゾ [c] フルオレン 14 g (純度 95%、収率 95%) を得た。

## 【0054】

得られた 14 g のうち 10.9 g (20 mmol) を酢酸 115 g に懸濁し、60℃に加熱した。ここに酢酸 55 g、濃硫酸 10.9 g、水 32.6 g からなる溶液を添加して60℃で3時間攪拌した。この時の転化率は99%であった。その後、30℃まで冷却し、5Nの水酸化ナトリウム水溶液 740 ml と酢酸エチル 400 ml を加えて洗浄し、さらに10%食塩水 200 ml で洗浄した。溶媒を留去して3'-メトキシ-5'-*t*-ブチルジメチルシリルオキスピロ [フルオレン-9, 7'-ベンゾ [c] フルオレン] 10 g (純度 95%、収率 95%) を得た。

## 【0055】

得られた 10 g のうち、0.53 g (1 mmol) をTHF 30 ml に溶解し、1,8-ジアザビシクロ [5.4.0] ウンデカー-7-エン 1.52 g (10 mmol) を加え、室温で24時間攪拌した。この時の転化率は99%であった。その後、1N塩酸 10 ml で洗浄し、さらに水 10 ml で3回洗浄した。THFを留去して3'-メトキシ-5'-ヒドロキスピロ [フルオレン-9, 7'-ベンゾ [c] フルオレン] 0.41 g (純度 96%、収率 99%) を得た。全収率を計算すると、76%であった。

## 【0056】

## 実施例 3

実施例 2 に準じて 3'-メトキシ-5'-t-ブチルジメチルシリルオキシスピロ [フルオレン-9, 7'-ベンゾ [c] フルオレン] を得た。これの 0.53 g (1 mmol) をクロロホルム 30 ml に溶解し、5℃に冷却してから三フッ化ホウ素のジエチルエーテルコンプレックス 3.4 g (24 mmol) を加え、50℃で 20 時間反応させた。この時の転化率は 99% であった。その後、冷却し、1N 水酸化ナトリウム水溶液 24 ml、水 50 ml で 4 回洗浄した。クロロホルムを留去して 3'-メトキシ-5'-ヒドロキシスピロ [フルオレン-9, 7'-ベンゾ [c] フルオレン] 0.40 g (純度 96%、収率 97%) を得た。全収率を計算すると、74% であった。

【0057】

## 比較例 3

水酸化ナトリウム 0.4 g (10 mmol) をメタノール 10 ml に溶解し、3'-メトキシ-5'-ヒドロキシベンゾ [c] フルオレン-7-オン 2.5 g (9.1 mmol) と THF 30 ml、およびベンジルクロライド 3.7 g (29 mmol) を加え、60℃で 10 時間攪拌した。この時の転化率は 95% であった。その後、20℃まで冷却し、析出した結晶をろ過し、水 10 ml で洗浄してから乾燥し、3'-メトキシ-5'-ベンジルオキシベンゾ [c] フルオレン-7-オン 2.0 g (純度 99%、収率 61%) を得た。

【0058】

実施例 2 に従ってビフェニル付加、脱水反応を行ない、3'-メトキシ-5'-ベンジルオキシスピロ [フルオレン-9, 7'-ベンゾ [c] フルオレン] 2.5 g を得た。収率は各々 97%、95% であった。

【0059】

得られた 3'-メトキシ-5'-ベンジルオキシスピロ [フルオレン-9, 7'-ベンゾ [c] フルオレン] 0.5 g (1 mmol) を THF 50 ml、酢酸 10 ml、メタノール 5 ml、水 1.5 ml の混合溶媒に溶解し、5% パラジウム活性炭 0.05 g を加えた。水素風船を用いて 40℃で 24 時間攪拌した。この時の転化率は 99% であった。反応後、冷却し、パラジウム活性炭をろ別し、

溶媒を減圧留去して3'-メトキシ-5'-ヒドロキシスピロ[フルオレン-9, 7'-ベンゾ[c]フルオレン] 0.41 g (純度98%、収率98%)を得た。全収率を計算すると、55%であった。

## 【0060】

## 実施例4

実施例1に準じて3, 9-ジメトキシ-5-tert-ブチルジメチルシリルオキシ-7-ヒドロキシ-7-フェナントレン-1-イルベンゾ[c]フルオレンを得た。これの1.0 g (1.7 mmol) をアセトニトリル70 mlに溶解し、三フッ化ホウ素エーテルコンプレックス0.71 g (5 mmol)を加えて50℃で3時間攪拌した。フッ化カリウム0.32 g (5.5 mmol)を加えて三フッ化ホウ素エーテルコンプレックスを不活性化し、THF 90 mlを加えてから10%食塩水80 mlで3回洗浄した。溶媒を減圧留去して、純度98%で3', 9'-ジメトキシ-5'-ヒドロキシスピロ[(1H-シクロペント[d, e, f]フェナントレン)-1, 7'-ベンゾ[c]フルオレン]を0.46 g (収率98%)で得た。全収率を計算すると、63%であった。

## 【0061】

## 実施例5～8

実施例4に準じて、表1に示す条件で3, 9-ジメトキシ-5-tert-ブチルジメチルシリルオキシ-7-ヒドロキシ-7-フェナントレン-1-イルベンゾ[c]フルオレンのスピロ化と脱保護反応を行い、表1に示す結果を得た。

## 【0062】

【表 1】

実施例 No.	原料 (mmol)	溶媒 (60ml)	酸の種類	酸の量 (mmol)	温度 (°C)	時間 (hr)	純度 (%)	収率 (%)
5	1.67	アセトニトリル	三フッ化ホウ素エーテル コンプレックス	16.7	25	10	97	97
6	1.67	アセトニトリル	p-トルエンスルホン酸	5.3	50	3	97	96
7	1.67	アセトニトリル	臭化マグネシウム	54.3	50	3	98	98
8	1.67	THF	トリフルオロ酢酸	6.5	40	1	96	95

【0063】

【発明の効果】

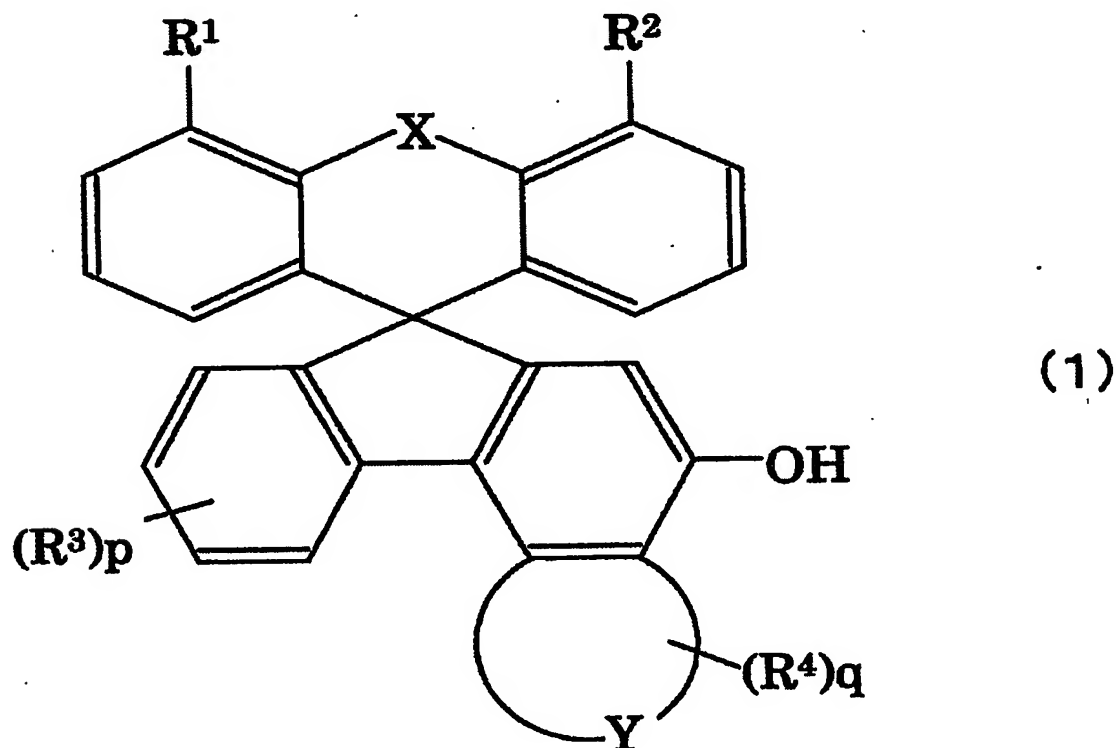
本発明の製造方法によれば、フोटクロミック性化合物の原料として有用なスピロフルオレノールを効率よく製造することが可能となる。

【書類名】 要約書

【課題】 フォトクロミック性化合物の原料として有用なスピロフルオレノールを効率よく製造する方法を提供することを目的とする。

【解決手段】 3, 9-ジメトキシ-5-ヒドロキシベンゾ [c] フルオレン-7-オン等の特定のフルオレノン化合物に結合する水酸基を、t-ブチルジメチルシリル基等の“珪素原子に結合する置換基の炭素数の合計が5～12である置換シリル基”で保護した後に1-リチオフェナントレン等の特定の有機金属化合物と反応させてスピロ化を行った後に脱保護を行い、3', 9'-ジメトキシ-5'-ヒドロキシスピロ [(1H-シクロペント [d, e, f] フェナントレン) -1, 7'-ベンゾ [c] フルオレン] 等の下記式 (1) で示されるスピロフルオレノールを製造する。

【化1】



【選択図】 なし



認定・付加情報

特許出願の番号	特願2002-323086
受付番号	50201678344
書類名	特許願
担当官	第八担当上席 0097
作成日	平成14年11月11日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成14年11月 6日
-------	-------------

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000003182]

1. 変更年月日	1994年 4月 6日
[変更理由]	名称変更
住 所	山口県徳山市御影町1番1号
氏 名	株式会社トクヤマ

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**